

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le Titre de Docteur de l'Université

PAR

LOUIS HACKSPILL

LICENCIÉ ES SCIENCES

CHIMISTE DIPLOMÉ DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

ESSAYEUR DIPLOMÉ DE LA MONNAIE

1^{re} THÈSE. — Sur la réduction de quelques chlorures métalliques
par le calcium et sur une nouvelle préparation du
rubidium et du césium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 28 JUIN 1907 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. PELLAT Président.

JOANNIS
LEBEAU } Examineurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1907

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le Titre de Docteur de l'Université

PAR

LOUIS HACKSPILL

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

CHIMISTE DIPLOMÉ DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

ESSAYEUR DIPLOMÉ DE LA MONNAIE

1^{re} THÈSE. — Sur la réduction de quelques chlorures métalliques
par le calcium et sur une nouvelle préparation du
rubidium et du césium.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 28 JUIN 1907 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM. PELLAT Président.
JOANNIS } Examineurs.
LEBEAU }

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen PAUL APPELL Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire G. DARBOUX, *profess^r*. Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { L. TROOST.
CH. WOLF.
J. RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique.
		BOUTY	Physique.
		BOUSSINESQ	Physique math. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie.
		DITTE	Chimie.
		GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
		KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
		VELAIN	Géographie physique.
		GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN	Histologie.
		PELLAT	Physique.
		HALLER	Chimie organique.
		JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.)
		JANET	Physique — —
		WALLERANT	Minéralogie.
		ANDOYER	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
		HAUG	Géologie.
		TANNERY	Calcul différentiel et calcul intégral.
		RAFFY	Application de l'analyse à la géométrie.
HOUSSAY	Zoologie.		
N.	Chimie biologique.		
N.	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.		
N.	Physique.		
N.	Chimie.		

<i>Professeurs-adjoints.</i> . .	{	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
		LEDUC	Physique.
		HADAMARD	Calcul différentiel et calcul intégral.
		MATRUCHOT	Botanique.
		MICHEL	Minéralogie.
		DAGUILLON	Botanique.
		BOUVEAULT	Chimie organique.
		BOREL	Théorie des fonctions.
G. PRUVOT	Anatomie comparée.		
CAULLERY	Évolution des êtres organisés.		

Secrétaire. A. GUILLET.

A LA MÉMOIRE

DE

HENRI MOISSAN

A MES PARENTS

Juin 1907.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

SUR LA RÉDUCTION

DE

QUELQUES CHLORURES MÉTALLIQUES

PAR LE CALCIUM

ET SUR UNE NOUVELLE PRÉPARATION DU RUBIDIUM
ET DU CÆSIUM

INTRODUCTION

La réduction des chlorures métalliques par les métaux alcalins a été vers le milieu du siècle dernier l'un des procédés les plus féconds pour la préparation des métaux.

Il suffit pour montrer toute l'importance de son application de rappeler la préparation de l'aluminium par Wöhler en 1827 et celle du magnésium effectuée deux ans plus tard par Bussy.

Sainte-Claire Deville fit passer dès 1854 cette méthode dans le domaine industriel en préparant l'aluminium par

l'action du sodium sur le chlorure double d'aluminium et de sodium.

Les métaux alcalino-terreux, comme les métaux alcalins, sont des réducteurs énergiques, mais la difficulté de leur préparation avait empêché jusqu'ici de les utiliser d'une façon pratique.

L'étude des propriétés du calcium faite par notre regretté maître Henri Moissan en 1899, a montré combien ce pouvoir réducteur se manifestait dans les réactions fournies par ce métal.

Les progrès réalisés dans sa préparation devenue industrielle permettent d'envisager aujourd'hui son emploi courant dans les laboratoires.

Le présent travail contient l'exposé de nos recherches sur la réduction de quelques chlorures métalliques par le calcium. Il comprend deux parties : la première ayant trait à ces phénomènes de réduction, la seconde à leur application, à la préparation de deux métaux alcalins, le césium et le rubidium.

Le sujet de ces recherches nous avait été donné par le Professeur Moissan, qui avait bien voulu nous accueillir dans son laboratoire. Qu'il nous soit permis de rendre ici hommage à la mémoire de ce Maître éminent, dont les conseils et les encouragements nous étaient si précieux.

Nous tenons à exprimer à M. Lebeau, chargé de cours à la Faculté des Sciences, tous nos remerciements pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'apporter à nos recherches et pour la bienveillance avec laquelle il nous en a maintes fois facilité l'exécution.

HISTORIQUE

La préparation industrielle du calcium est basée sur l'électrolyse des sels fondus de ce métal. Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant de résumer les documents que nous avons pu réunir sur ce sujet.

Dans son remarquable mémoire ayant pour titre : « Recherches sur le calcium et ses composés »¹, Henri Moissan rappelle les travaux de Bunsen² et ceux de Matthiessen³ sur l'électrolyse des sels de calcium mélangés à d'autres sels alcalino-terreux, puis il donne les résultats de ses propres recherches sur l'électrolyse de l'iodure de calcium fondu qui lui a fourni quelques globules de métal pur. Cette opération se fait aisément, mais elle donne toujours un rendement très faible ; en effet, l'électrolyse d'un iodure est toujours une opération assez délicate ; le poids atomique élevé de l'iode nous donne un électrolyte contenant sous une même masse une plus faible quantité de calcium.

En 1902, MM. Borchers et Stockem⁴ poursuivant leur

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 7, 48, 295, (1899).

2. BUNSEN : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXII, p. 437.

3. MATTHIESSEN : *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 277 (1855).

4. BORCHERS et STOCKEM : *Zeitschrift für Elektrochemie*, 40-756 (1902).

étude sur la préparation des métaux alcalins et alcalino-terreux parvinrent à isoler une masse spongieuse contenant 50 à 60 p. 100 de calcium puis des globules pouvant atteindre la teneur de 90 p. 100. L'électrolyte qui leur fournit les meilleurs résultats était composé de chlorure de calcium fondu sur une couche de fluorure solide destinée à l'isoler du fond du vase de fer servant à l'opération. Le grand inconvénient de ce bain était son point de fusion à peine inférieur à celui du calcium, de sorte que la plus grande partie du métal mis en liberté restant à l'état liquide se dispersait dans la masse de chlorure et venait brûler à sa surface. Ces recherches furent reprises peu après par MM. Ruff et Plato ¹, qui firent l'étude méthodique de la fusibilité de différents mélanges salins pouvant servir d'électrolyte dans la préparation du calcium.

Voici quelques-uns de leurs résultats :

				POINT DE FUSION
100 parties	CaCl ²	16,5	CaF ²	660°
100 —	CaBr ²	8,4	CaF ²	655°
100 —	CaI ²	5,6	CaF ²	630°
100 —	CaCl ²	80	CaI ² et 16,7 CaF ²	580°

Le premier de ces mélanges est celui qui représente les plus grands avantages; moins coûteux que les autres, il est aussi moins altéré par les fusions et les refroidissements successifs.

L'appareil plus simple que celui de Borchers se composait d'un creuset de fer ou de porcelaine chauffé au gaz et dans lequel plongeait une large anode de charbon et une cathode de fer de 2 millimètres de diamètre seulement.

1. O. RUFF und W. PLATO : *Ber.*, XXXV, p. 3612 (1902).

Le métal obtenu était assez pur, il contenait de 99,2 à 99,3 de calcium ; mais le rendement était déplorable principalement à cause de la difficulté que l'on éprouvait à recueillir les globules métalliques qui n'adhéraient pas à la tige de fer.

C'est à M. Rathenau¹, de Bitterfeld, que l'on doit d'avoir rendu ce procédé véritablement industriel. Le principal perfectionnement apporté par ce chimiste consiste à soulever progressivement la cathode pendant l'électrolyse, de telle sorte que le calcium à peine déposé soit tout de suite isolé du bain. On obtient ainsi un cylindre irrégulier mais continu de métal.

M. Rathenau préconise deux appareils :

Le premier constitué par un creuset de fer recouvert extérieurement d'amiante et chauffé par deux ou trois becs Bunsen ; dans le second le creuset est en porcelaine et la fusion est produite par le courant qui sert à l'électrolyse, et par une dérivation de ce courant passant dans un four à résistance constitué par des grains de graphite entre lesquels jaillissent une multitude de petits arcs². Ce dernier mode de chauffage a l'avantage de ne pas donner de gaz de combustion, il permet en outre de maintenir plus aisément la température entre les limites convenables.

L'électrolyte, très voisin de celui employé par MM. Ruff et Plato, était formé de :

Chlorure de calcium.	100 parties.
Fluorure de calcium.	17 —

1. RATHENAU : *Zeit. f. Elektrochemie*, 10-508 (1904) et 11-612 (1905).

2. On vend en Allemagne sous le nom de Kryptol du graphite préparé spécialement pour cet usage.

Ce mélange fond à 660° lorsqu'il vient d'être préparé, mais par refroidissement il fixe une certaine quantité d'eau qui ne peut plus être éliminée, et après plusieurs opérations son point de fusion s'élève notablement. De plus cette altération cause un dégagement gênant d'hydrogène au pôle négatif.

Le calcium de Bitterfeld a été analysé dès 1904 par H. Moissan¹, qui devait un échantillon à l'obligeance de M. Rathenau. Ce métal contenait 99,3 à 99,6 pour 100 de calcium. Tous les échantillons ne présentent pas le même degré de pureté. Une analyse faite à Prague par M. Setlik lui donna les résultats suivants :

Calcium	97,75
Magnésium	0,89
Silicium	0,84
Fer	0,14
Aluminium	0,37

Les analyses que nous avons faites du métal qui a servi à nos recherches nous ont donné :

Calcium	98,60	98,87
Aluminium et fer	0,42	0,22
Silice	0,83	0,64

Il contenait en outre des traces de zinc, ce qui avait déjà été observé par M. Rengade.

1. H. MOISSAN et CHAVANNE : *C. R.*, t. CXL, 122 (1905).

PREMIÈRE PARTIE

RÉDUCTION DES CHLORURES MÉTALLIQUES

1. -- Réduction du chlorure d'argent. Alliage de calcium et d'argent.

Lorsqu'on chauffe dans le vide un mélange de calcium en fine tournure et de chlorure d'argent fondu et pulvérisé, une vive réaction se produit vers le rouge sombre et l'argent mis en liberté s'unit à l'excès de calcium :



Il y a dégagement de 111 calories, sans tenir compte de la chaleur mise en jeu par la formation de l'alliage.

Nous avons répété quatre fois cette expérience en augmentant progressivement la proportion de calcium. L'appareil employé se composait d'un tube de porcelaine placé sur une grille à gaz ; ce tube était relié d'un côté à une trompe à mercure et fermé à l'autre bout par une

lame de verre fixée au mastic Golaz. Ce dispositif, auquel nous avons eu recours en différentes circonstances, permet de suivre aisément l'opération. Le mélange des corps réagissants était placé dans une nacelle de fer.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Avec 7 gr. AgCl et	2 gr. de Ca	l'alliage contenait	6,3 % de Ca
— 7 gr. —	3 gr. —	—	13,3 % —
— 7 gr. —	5 gr. —	—	44,9 % —
— 7 gr. —	10 gr. —	l'alliage n'était pas rassemblé au fond de la nacelle.	

L'argent était dosé à l'état de chlorure et le calcium à l'état de chaux vive après précipitation par l'oxalate d'ammoniaque.

Les deux premiers alliages présentaient le même aspect dans toute leur masse et étaient recouverts d'une couche de chlorure de calcium. Celui à 44,9 pour 100 était spongieux.

Ce procédé ne pouvant s'appliquer qu'à de petites quantités de matière, nous avons essayé d'opérer sur une plus grande échelle en comptant simplement sur la couche de chlorure de calcium formé pour protéger l'alliage contre l'action de l'air ou des gaz du foyer.

Pour cela nous avons pris un creuset de fer d'environ 300 centimètres cubes fermé par un couvercle vissé et nous l'avons brasqué à la magnésie. Cette brasque se fait aisément en formant une pâte avec de la magnésie calcinée puis finement tamisée et une petite quantité d'une solution concentrée de chlorure de magnésium. On applique cette pâte au moyen d'un pilon contre les parois du creuset, on sèche à l'étuve, puis on calcine pendant deux ou trois heures aux environs de 1000°.

Une brasque ainsi préparée tient très suffisamment. Dans une première expérience nous primes 75 grammes de chlorure d'argent fondu et 40 grammes de calcium en tournure. Le creuset bien fermé fut rapidement porté au rouge sombre au moyen d'un fourneau à main rempli de charbon de bois incandescent puis refroidi lentement.

Il renfermait sous une épaisse couche de chlorure de calcium un culot métallique homogène et très cassant qui contenait :

Argent	83,2	83,5
Calcium	16,0	16,2

En cherchant à augmenter la teneur en calcium, par exemple en prenant 60 grammes de chlorure et 50 grammes de calcium, nous n'obtinmes plus qu'une masse spongieuse contenant une forte proportion de chaux et d'azoture de calcium avec un peu de magnésium et de silice provenant de la brasque.

Ces alliages de calcium et d'argent peuvent également être préparés directement par fusion des deux métaux dans le vide. Nous avons opéré dans l'appareil où nous avons fait nos premières réductions de chlorures; seulement, pour éviter autant que possible l'attaque de la couverte, nous avons remplacé la nacelle de fer par un tube de même métal présentant la forme et les dimensions d'un tube à essais ordinaire. Tout l'appareil était incliné à 30° environ, de manière à faciliter le rassemblement de l'alliage (fig. 1).

Nous avons obtenu en une première opération un alliage à 25,5 pour 100 de calcium qui se détachait facilement du tube. Pour obtenir un métal plus riche en calcium,

nous avons refondu une partie de l'alliage précédent avec une nouvelle quantité de métal alcalino-terreux ; nous avons ainsi atteint 41,9 pour 100 de calcium et en recommençant une seconde fois la même opération la teneur 76,2 pour 100.

Il est indispensable d'opérer de cette manière, car si

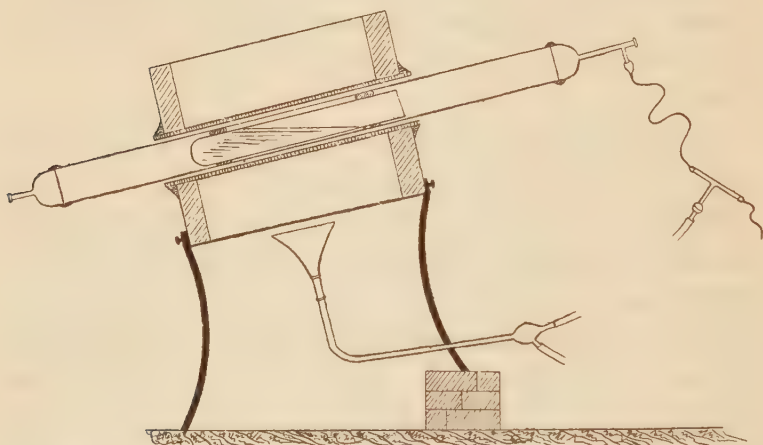


FIGURE 1.

l'on essaye de chauffer directement une grande quantité de calcium avec peu d'argent, le mélange des deux métaux s'opère très mal et l'alliage n'est pas homogène.

Propriétés. — Les alliages d'argent et de calcium (même celui à 6,3 pour 100 de calcium) ont un aspect tout différent de celui de l'argent. Ils sont gris, peu malléables, très peu ductiles, leur cassure est cristalline ; on peut aisément les réduire en poudre. Chauffés à l'air ils s'oxydent rapidement même avant de fondre. Après une fusion de quelques

minutes à l'air tout le calcium transformé en chaux vient flotter à la surface de l'argent.

Si l'on dose l'argent par coupellation on ne peut pas separer complètement le bouton d'argent de la scorie de chaux, et la pesée donne un résultat trop fort.

Les alliages riches en calcium chauffés aux environs de 1000° dans le vide s'enrichissent en argent, mais, si l'on chauffe trop longtemps, l'argent lui-même se volatilise. (L'argent a une tension de vapeur appréciable à partir de 680°, d'après M. Kraft¹.)

Chauffés dans l'hydrogène ils se recouvrent rapidement d'une couche d'hydrure de calcium, et si l'on maintient la fusion quelque temps on retrouve dans la nacelle un bouton d'argent pur. L'hydrure est dissocié et le métal se volatilise.

L'air humide attaque superficiellement les alliages dont la teneur ne dépasse pas 25 pour 100 de métal alcalino-terreux ; par contre, les alliages à 41,9 et à 76,2 pour 100 sont complètement désagrégés au bout de quelques heures, et ils laissent un résidu pulvérulent d'argent mêlé de chaux.

L'eau agit d'une façon identique mais plus rapidement, surtout si l'on a soin d'y ajouter une petite quantité de sucre qui dissout la chaux formée.

Des fragments d'alliage à 25 pour 100 de calcium traités vingt-quatre heures par l'eau froide sucrée laissent un résidu formé de parcelles brillantes présentant au microscope l'aspect de grenaille d'argent mêlée à un peu d'argent pulvérulent analogue à celui obtenu en réduisant le chlorure par l'hydrogène naissant.

1. KRAFT : *Ber.*, t. XXXVIII, p. 269, 1905.

Pour les alliages moins riches l'attaque se produit d'une façon analogue, mais les parcelles d'argent isolées sont d'autant plus volumineuses que l'alliage contient une plus grande proportion de ce métal.

Au contraire, à partir de la teneur de 40 pour 100 de calcium, la désagrégation est très rapide et se fait avec foisonnement et grand dégagement de chaleur. Le résidu est constitué uniquement par de l'argent en poudre impalpable.

De même l'alcool absolu, qui n'attaque à froid ni l'alliage à 25,5 pour 100 ni le calcium pur, désagrège lentement les alliages plus riches (41,9 et 76,2) en donnant de l'alcoolate de calcium.

2. — Réduction des chlorures de cuivre. Alliage de calcium et de cuivre.

La réduction du chlorure cuivreux par le calcium nous a permis de préparer un alliage de calcium et de cuivre.

M. Setlik, de Prague¹, avait déjà obtenu un semblable bronze par union directe des deux métaux. Les premiers essais de ce chimiste furent faits en plongeant de petits fragments de calcium de Bitterfeld dans du cuivre en fusion recouvert de chlorure de sodium. Puis, comme il introduisait ainsi dans l'alliage une forte proportion de métal alcalin (jusqu'à 6,5 %), il remplaça le sel marin par le chlorure de calcium. Il obtint finalement de meilleurs résultats en enfermant le métal alcalino-

1. SETLIK : *Chemiker Zeitung*, p. 248 (1905).

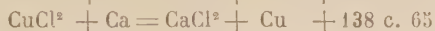
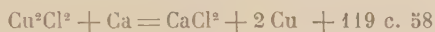
terreux dans un tube de cuivre aplati aux deux extrémités et fondant le contenant et le contenu sous une épaisse couche de magnésie calcinée. L'alliage ainsi préparé ne présentait pas une composition uniforme dans toute sa masse; il contenait au plus 13,4 pour 100 de calcium et toujours un peu de silicium.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont sensiblement meilleurs.

Deux raisons principales nous ont fait préférer le chlorure cuivreux au chlorure cuivrique :

1° Ce corps contenant moitié moins de chlore pour la même quantité de cuivre nécessite moitié moins de calcium pour sa réduction;

2° La réaction étant moins exothermique est moins violente :



Préparation. — Le chlorure cuivreux obtenu en réduisant le chlorure cuivrique par la tournure de cuivre fut lavé à l'alcool séché dans le vide puis fondu dans un courant d'acide chlorhydrique sec.

Nous avons mélangé dans un creuset de fer brasqué à la magnésie, analogue à celui que nous avons décrit à propos de la préparation de l'alliage d'argent :

100 grammes de chlorure cuivreux fondu,

40 grammes de calcium en tournure et en morceaux.

Le tout fut rapidement porté au rouge sombre dans un feu de charbon de bois, puis refroidi lentement.

Nous avons trouvé sous la couche protectrice de chlo-

rure de calcium un culot de couleur jaune orangé encore plus cassant que le culot argent-calcium. L'analyse de deux fragments différents de ce culot nous a donné :

Cuivre.	78,4	80,0
Calcium.	18,8	18,3
Silicium.	1,2	0,9

Le silicium était dosé à l'état de silice insolubilisée par deux évaporations à sec, le cuivre par électrolyse et le calcium à l'état de chaux vive.

S'il n'y avait pas eu de perte de calcium, l'alliage aurait dû en contenir 24 pour 100 en admettant que le chlorure ait été réduit intégralement.

Propriétés. — Cet alliage contient plus de calcium que ceux préparés par M. Setlik et il présente moins de différences de composition dans sa masse. Il possède du reste des propriétés analogues. Chauffé dans le vide, il s'enrichit en cuivre; dans l'hydrogène, il se recouvre d'une couche d'hydrure alcalino-terreux à partir du rouge sombre.

Il est attaqué par l'eau en donnant de la chaux et du cuivre. L'alcool ne l'attaque qu'à chaud et très lentement.

Il ne s'altère pas à l'air sec, mais à l'air humide il se recouvre rapidement de chaux et de vert-de-gris.

Les acides minéraux, même étendus, l'attaquent avec violence, surtout l'acide nitrique qui donne deux sels solubles.

L'acide acétique l'attaque également.

3. — Réduction du chlorure de plomb. Alliages de calcium et de plomb.

C'est à Bunsen que l'on doit le premier alliage du calcium avec le plomb; il le prépara en 1854 par voie électrolytique¹, dans l'espoir de pouvoir ensuite en extraire le calcium.

Peu après, en 1859, Caron² indiqua un procédé permettant la préparation d'alliages des métaux alcalino-terreux avec les métaux dont le point de fusion n'est pas trop élevé. Cette méthode s'appliquait admirablement au plomb; elle consistait à réduire, en présence de ce métal, du chlorure de calcium par le sodium. Dans sa meilleure expérience Caron obtint un culot qui contenait :

Calcium	47,10
Plomb	81,10
Sodium	0,32
Étain et silicium	0,52
Magnésium	0,38
Total.	99,42

Aujourd'hui que le calcium n'est plus une curiosité de laboratoire, nous avons pensé que l'on pouvait l'employer directement à la réduction du chlorure de plomb et obtenir ainsi un alliage plus riche que celui dont nous venons de décrire la préparation.

1. BUNSEN : *Pogg. Ann.*, 91-619 (1854).

2. CARON : *C. R.*, t. XLVIII, p. 440 (1859).

La réaction :



est exothermique, elle dégage 85,9 calories sans compter la chaleur mise en jeu par la formation de l'alliage que donne le plomb mis en liberté avec l'excès de calcium.

Aussi lorsque dans du chlorure de plomb fondu on projette de petits morceaux de calcium, la combinaison se produit avec explosion. En opérant comme précédemment dans un creuset de fer soigneusement brasqué à la magnésie et fermé par un couvercle vissé, on obtient un culot d'alliage recouvert d'une masse spongieuse formée d'un mélange de chlorure, d'oxyde et d'azoture de calcium.

Comme toujours, cette masse est d'autant plus spongieuse que l'on a employé une plus grande proportion de métal alcalino-terreux.

Avec 100 grammes de chlorure de plomb fondu et 40 grammes de tournure de calcium, nous avons obtenu un culot d'une trentaine de grammes contenant 21 pour 100 de calcium au lieu de 26 pour 100, nombre donné par le calcul théorique.

Ce procédé ne permet pas de préparer des alliages très riches en calcium; avec 50 grammes de chlorure et 30 grammes de métal nous n'avons obtenu qu'un tout petit culot contenant seulement 27 pour 100 de calcium; et présentant des inclusions de chaux et d'azoture de calcium¹. Nous avons cependant ajouté quelques fragments

1. Dans un premier essai fait sans peser les corps réagissants, nous avons obtenu par hasard une petite quantité d'alliage contenant plus de 60 p. 100 de calcium. Nous n'avons pu répéter cette expérience.

de chlorure de calcium fondu pour augmenter la couche protectrice.

Propriétés. — Les alliages de plomb et de calcium que nous avons préparés sont plus durs que le plomb et moins malléables; leur cassure est brillante mais elle se ternit rapidement à l'air humide.

Si on les chauffe à l'air, le calcium s'oxyde le premier en donnant de la chaux et de l'azoture de calcium qui protège en partie le plomb contre l'oxydation. L'eau les attaque lentement à froid, plus vite à l'ébullition en donnant de la chaux et du plomb pulvérulent. L'acide azotique les attaque vivement en donnant les azotates; les acides sulfurique et chlorhydrique agissent plus lentement à cause de l'insolubilité des sels de plomb formés.

Nous avons cherché à augmenter la teneur en calcium de l'alliage à 21 pour 100 en le chauffant dans le vide de façon à distiller l'excès de plomb.

L'opération fut faite dans un tube de porcelaine relié d'un côté à une trompe à mercure; à l'autre extrémité du tube, un couple platine-platine iridié donnait la température; ce couple était protégé par une gaine de fer dont il était isolé au moyen de fil d'amiante.

La température fut maintenue entre 900 et 1000° au moyen d'un four Deville chauffé avec un chalumeau Schloesing. Après vingt minutes de chauffe, la composition de l'alliage avait fort peu varié: il renfermait 22,5 pour 100 de calcium, 77,4 de plomb et des traces de silice provenant de la couverture du tube. Le plomb distillé s'était réuni dans les parties froides de l'appareil de chaque côté de la nacelle de fer. Ce plomb ne contenait pas de cal-

cium; ce dernier métal avait été absorbé par la couverture qui était fortement attaquée.

Nous avons ensuite répété la même expérience en ajoutant à l'alliage primitif un excès de plomb.

Dans trois opérations nous avons pris :

10 grammes d'alliage à 21 pour 100 de calcium et 20 grammes de plomb pur, et nous avons chauffé respectivement une demi-heure, une heure et une heure et demie, entre 950 et 1100°. La nacelle de fer était recouverte d'une lame de même métal pour protéger l'alliage contre la chute d'impuretés provenant de l'attaque de la couverture.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Composition primitive.	7	% de calcium	93	de plomb.
Après 1 demi-heure . .	9,4	—	91,2	—
Après 1 heure	10,2	—	89,2	—
Après 1 h. 1/2	11,8	—	88,0	—

Ce dernier alliage était cristallisé dans le système cubique; il se détachait facilement de la nacelle et de son couvercle. Deux fragments pris l'un à la partie supérieure, l'autre à la partie inférieure, nous ont donné :

Plomb	88,0	88,0
Calcium	11,8	12,1

avec des traces de fer provenant de la nacelle et des traces de silice provenant du calcium.

Le plomb précipité à l'état de sulfure était pesé à l'état de sulfate et le calcium à l'état de chaux vive. La formule Pb^3Ca^2 exigerait :

Plomb	88,49
Calcium	11,51

La faible variation de composition de l'alliage pendant la dernière demi-heure de chauffe, son aspect cristallin et homogène, son point de fusion (775 à 800°) semblent nous prouver que nous sommes en présence d'un composé défini. Sa densité prise à 19° dans l'alcool absolu est de $7,6$.

Deux grammes de ce produit chauffé vers 1000° avec 5 grammes de plomb dans le même appareil que précédemment, donnent de nouveau au bout d'une demi-heure un corps cristallisé identique à l'alliage primitif et dont la composition était :

Plomb.	87,8
Calcium.	11,7
Silicium.	1,3

Il semble donc y avoir un produit stable de composition voisine de Pb^3Ca^2 .

Réduction du chlorure de thallium. — Le chlorure de thallium est également réduit par le calcium dans des conditions identiques. Nous n'avons pas poursuivi l'étude de l'alliage obtenu.

4. — Réduction du chlorure ferrique. Le calcium ne s'allie pas au fer.

M. O. P. Watts¹ a tenté sans succès d'allier le fer au calcium, en fondant ces deux métaux sous une épaisse couche de magnésie.

1. O. P. WATTS : *Journ. American Chemical Soc.*, 28, p. 1152 (1906).

Ce qu'il y a de remarquable dans cette expérience, c'est que le culot de fer ainsi obtenu contenait une plus forte teneur en silicium et en carbone que la limaille primitive.

La totalité de ces impuretés ne pouvant provenir du faible poids de calcium mis en jeu, l'auteur estime qu'il faut chercher leur origine dans la réduction de la silice contenue dans la magnésie et de l'oxyde de carbone, dont il s'explique mal la présence.

La réduction en sesquioxyde de fer par le calcium n'a pas non plus fourni à M. Watts l'alliage qu'il cherchait à préparer.

Nous n'avons pas été plus heureux en réduisant le chlorure ferrique :



Nous avons réalisé cette expérience sur 30 grammes de perchlorure anhydre et sublimé et 35 grammes de calcium en tournure intimement mélangés dans un creuset de magnésie introduit dans un creuset de fer à couvercle vissé. La réaction se produisit au rouge sombre, et après refroidissement nous retrouvâmes la petite quantité de fer produit, répartie sur toute la surface interne du creuset sous forme de globules du poids de 5 décigrammes au maximum.

Ce métal contenait un peu de silicium et des traces de carbone. Comme nous avons constaté la présence de fer dans différents alliages de calcium nous avons essayé l'action prolongée du calcium en fusion sur le fer au-dessus de 1.000°.

A cet effet un fragment de calcium récemment tourné, présentant une surface parfaitement brillante, fut enfermé

dans un petit creuset cylindrique de fer analogue à ceux dont H. Moissan se servit dans ses dernières recherches sur le carbone cristallisé.

Ce cylindre de 40 millimètres de hauteur sur 26 de diamètre, présente un évidement fileté de 30 millimètres de profondeur sur 9 millimètres dans lequel se visse un boulon qui le ferme exactement.

Après introduction du calcium, le boulon fut vissé à fond, de façon à laisser le moins d'air possible, puis rivé pour constituer une fermeture hermétique.

Deux creusets préparés de cette manière furent placés dans un tube de terre cuite bouché à ses extrémités par de la magnésie calcinée, puis maintenus trois heures à une température voisine de 1200° .

Après refroidissement ils furent sciés circulairement jusqu'à une petite distance de la cavité centrale puis séparés en deux à coups de marteau.

De cette façon l'introduction mécanique de particules de fer dans le calcium était évitée et le métal alcalino-terreux présentait une surface de rupture brillante et cristalline. Il ne contenait que des traces de fer.

Après attaque complète par l'eau sucrée nous pûmes du reste constater que la surface interne du creuset n'était nullement attaquée. Les gaz provenant de cette attaque contenaient surtout de l'hydrogène et un peu de siliciure d'hydrogène sans acétylène ni ammoniac.

Par conséquent le calcium ne semble pas s'unir directement au fer, mais il est fort possible qu'il entre en même temps que ce mélange dans la composition d'alliages triples.

5. — Réduction du chlorure chromique.

Parmi les nombreux modes de préparation du chrome qui précédèrent le procédé véritablement industriel de Moissan et la méthode aluminothermique, plusieurs avaient pour base la réduction du chlorure chromique par les métaux alcalins ou par le magnésium. Tels sont ceux indiqués par Frémy¹, par Wöhler², par Zettnow³ et par Glatzel⁴.

Le calcium, lui aussi, réduit le chlorure chromique. Nous l'avons vérifié sur 1 gramme de chlorure anhydre et 1 gramme de limaille de calcium chauffés dans le vide. La réaction se produisit avant le rouge sombre avec incandescence, la poudre noire produite était du chrome.

Dans une seconde expérience nous avons préparé quelques grammes de chrome par ce procédé. A cet effet, nous avons comprimé en pastilles de 4 à 5 grammes un mélange intime de 20 grammes de chlorure chromique et de 20 grammes de calcium en limaille.

Ces pastilles furent introduites dans un creuset de chaux vive ajusté de façon à pénétrer à frottement doux dans un creuset de fer.

Le maximum de substance réagissante étant ainsi condensé dans une enceinte mauvaise conductrice, il était

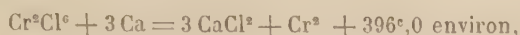
1. FRÉMY : *C. R.*, 44-633 (1857).

2. WÖHLER : *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 111-117-230 (1859).

3. ZETTNOW : *Ann. Phys. Chim. Pogg.*, 143-447 (1871).

4. GLATZEL : *Ber. Chem. Gesell.*, 23-3127 (1890).

permis d'espérer que la chaleur produite par la réaction :



serait suffisante pour produire la fusion du métal mis en liberté.

Pour éviter l'action de l'air, le creuset fut chauffé environ vingt minutes par immersion dans un bain de chlorure de calcium fondu. (Méthode déjà employée par M. Guntz.)

Ouvert après refroidissement, il contenait un produit noirâtre incomplètement fondu. Ce produit lavé à l'eau, puis à l'acide azotique devint gris clair. C'était du chrome exempt de calcium, mais renfermant un peu de silicium provenant de la chaux du creuset intérieur. Un fragment de ce métal avait la composition suivante :

Chrome	99,6
Silice	0,95

Nous avons ensuite essayé l'action prolongée du calcium en fusion sur le chrome. Cet essai fut fait dans les mêmes conditions que celui relatif au fer, en ajoutant simplement une petite quantité de chrome (133 mmg.) au cylindre de calcium introduit dans le petit tube de fer. Ce tube fut rivé et chauffé trois heures aux environs de 1000°.

Au bout de ce temps, le métal alcalino-terreux n'avait pas dissous trace du fragment de chrome qui pesait sensiblement le même poids après lavage à l'acide azotique.

Cette expérience ne démontre pas l'impossibilité d'allier les deux métaux que nous venons de considérer. Il se peut au contraire qu'on y parvienne un jour à l'aide d'un

artifice quelconque. C'est ainsi que Moissan parvint à préparer un amalgame de chrome, bien que l'on ne sache pas dissoudre directement ce métal dans le mercure.

6. — Réduction du chlorure de lithium.

La réduction du chlorure de lithium demande plus de précautions que celle des chlorures que nous venons d'étudier. Il est nécessaire de fondre ce sel pendant deux ou trois heures dans un courant de gaz chlorhydrique pour l'obtenir parfaitement anhydre.

La pulvérisation dans un mortier chaud et le mélange avec la tournure de calcium doivent être effectués le plus rapidement possible.

On sait en effet combien le chlorure de lithium est déliquescent.

Nous avons chauffé comme précédemment le mélange dans une nacelle de fer placée dans un tube de porcelaine dans lequel nous faisons le vide.

Après une demi-heure de chauffe vers 900°, la nacelle retirée contenait une masse de chlorure de calcium englobant de petites sphères métalliques plus blanches que le calcium.

Un de ces globules nettoyé avec soin pesait 0 gr. 146 et contenait :

Calcium	58,3
Lithium	34,6
Chlore	5,5
Fer	4,6

Une autre expérience faite avec moins de calcium nous

a donné de tout petits grains métalliques blancs disséminés dans la masse de chlorure.

Il faudrait donc, pour appliquer cette réaction à la préparation du lithium, trouver un fondant qui, en rendant la masse plus fluide, permit au métal de se rassembler.

La partie supérieure du tube fortement attaquée était tapissée sur une longueur de quelques centimètres par une mince pellicule de calcium ne contenant pas de lithium.

O. Ruff et Johannsen ont montré en effet ¹ que le point d'ébullition de ce dernier métal est supérieur au point de fusion du fer.

La réaction :



est faiblement endothermique. Il est vrai que ce nombre est obtenu sans tenir compte de la chaleur mise en jeu dans la formation de l'alliage lithium-calcium.

7. — Réduction du chlorure de zinc. Distillation d'un alliage calcium-zinc.

Du chlorure de zinc récemment fondu, chauffé avec du calcium dans un tube en verre d'Iéna vide d'air, réagit vers 400 ou 500° avec violence. Une partie du métal mis en liberté distille tandis que le reste se combine à l'excès de calcium. Dans un premier essai la réaction produisit si brusquement un tel dégagement de chaleur que le tube

1. OTTO RUFF et JOHANNSEN : *Ber. d. Deut. Chem. Gesell.*, 14-3601 (1905).

fut brisé. Nous n'avons pas répété l'expérience en opérant dans un creuset vissé, les alliages de calcium et de zinc ayant déjà été décrits par différents auteurs.

En effet, dès 1860, Caron¹ prépara un alliage de zinc contenant 15 pour 100 de calcium au maximum par l'action du sodium sur le chlorure de calcium en présence de zinc.

G. Rath² isola quelques années plus tard dans cet alliage des cristaux octaédriques dont la composition correspondait sensiblement à la formule Zn^{12}Ca .

Enfin Norton et Twitchell³ reprenant les expériences de Caron dans différentes conditions, ne purent dépasser la teneur de 7 pour 100 de calcium.

Nous nous sommes donc contenté de distiller dans le vide un mélange de 25 grammes de zinc pur et 4 grammes de calcium dans l'espoir d'obtenir un composé défini. Cette expérience fut faite dans un tube de porcelaine chauffé sur une grille à gaz. Au bout de trois heures de chauffe, la température n'ayant pas dépassé sensiblement 800°, tout avait distillé et il ne restait dans la nacelle qu'une petite quantité de cendres provenant des impuretés du métal alcalino-terreux.

Le tube de chaque côté de la nacelle était entièrement tapissé de métal. La teneur en calcium diminuait rapidement à mesure que l'on s'éloignait de la partie la plus chauffée; aux extrémités du tube le zinc était pur, mais nulle part le calcium n'était exempt de zinc.

1. CARON: *C. R.*, t. L, p. 547 (1860).

2. G. RATH: *Pogg. Ann.*, 136-434 (1869).

3. NORTON et TWITCHELL: *Amer. Chem. Journal*, 10-70 (1888).

La partie la plus riche, qui adhérait fortement au tube, contenait :

Zinc	54,9
Calcium.	40,5
Silice	2,9

Cette forte teneur en silice provenait de l'attaque de la couverture du tube.

En distillant dans les mêmes conditions l'alliage calcium-cadmium qu'il avait obtenu par le procédé de Caron, M. H. Gautier¹ n'avait pas obtenu non plus le calcium pur, mais un alliage pouvant contenir jusqu'à 44 pour 100 de ce métal.

8. — Réduction des chlorures de mercure.

La formation du protochlorure de mercure Hg^2Cl^2 n'est pas très exothermique ; elle ne dégage que 31,3 calories. Ce sel est de plus décomposable par la chaleur ; sa dissociation est déjà sensible à 440° comme l'a montré Debray ; rien d'étonnant par conséquent à ce qu'il soit réduit par le calcium.

La réaction :



dégage en réalité bien plus de 107 calories si l'on opère à 500° dans le vide, car l'on part de Hg^2Cl^2 en partie disso-

1. H. GAUTIER : *C. R.*, 134, p. 1054 (1902).

cié pour arriver à CaCl^2 qui ne subit pas la moindre altération dans ces conditions.

Une partie du mercure qui reste amalgamé au calcium ne s'en sépare que très difficilement ¹.

Si l'on traite le chlorure mercurique par le calcium en opérant simplement dans une nacelle placée dans le vide, il ne se produit aucune réaction et l'on retrouve à la fin de l'expérience le métal dans sa nacelle et le sublimé dans la partie froide du tube.

Nous avons repris cet essai en plaçant le chlorure au fond d'un tube de verre fermé à une extrémité, que nous avons ensuite rempli de tournure de calcium sur une longueur de dix centimètres environ. Le vide étant fait, le tube fut chauffé au moyen d'un bec Bunsen en commençant par le métal. Lorsque le chlorure fut volatilisé il rencontra le calcium chaud et la réaction se produisit avec chaleur et lumière. Le tube devenu incandescent se ramollit et se déforma sous l'action de la pression atmosphérique.

1. Les nombreux chimistes qui ont étudié l'amalgame du calcium avaient déjà signalé ce fait. Citons parmi eux :

KLAUER : *Liebig. Ann.*, 10-34 (1889).

MAQUENNE : *Ann. Chim. Phys.*, (6), 29-215 (1893).

FERÉE : *Bull. Soc. Chim.*, 17-583 (1897).

IGGENA : *Dissert. Gottingen* (1899).

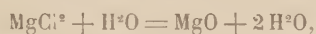
SCHURGER : *Z. anorg. Chem.*, 25 (1900).

H. MOISSAN et CHAVANNE : *C. R.*, CXL, 122 (1905).

9. — Réduction du chlorure de magnésium.

La réduction du chlorure de magnésium anhydre s'effectue dans les mêmes conditions que celle du chlorure de lithium que nous avons eu l'occasion de décrire plus haut. Nous avons cependant substitué un tube transparent en verre d'Iéna au tube opaque de porcelaine.

La fusion de MgCl^2 , sel très hygroscopique, doit de même être opérée dans un courant de gaz chlorhydrique pour éviter la formation de magnésie suivant la réaction bien connue :



qui cause l'usure rapide des chaudières dans lesquelles on emploie de l'eau magnésienne. La pulvérisation du chlorure et son mélange avec la tournure de calcium doivent se faire rapidement dans un mortier chaud.

Dès le rouge sombre, avant la fusion du chlorure, nous avons pu constater la formation de paillettes métalliques brillantes au-dessus de la nacelle.

Au bout d'une heure environ le tube était tapissé de magnésium sur une longueur de dix centimètres.

Après refroidissement nous avons constaté que nous étions bien en présence de magnésium contenant seulement des traces de calcium.

La réaction :



étant exothermique, rien de surprenant à ce qu'elle se produise facilement.

10. — Réduction des chlorures alcalins.

M. Moissan¹ a montré que les chlorures de potassium et de sodium, cependant considérés comme des composés très stables, sont eux aussi réduits à la température du rouge par le calcium cristallisé.

Nous avons repris l'étude de cette réaction en employant le calcium de Bitterfeld, et nous l'avons ensuite appliquée aux chlorures de rubidium et de cæsium.

Le dispositif expérimental était exactement le même que celui que nous venons de décrire pour le chlorure de magnésium.

Dans chaque expérience, avant la fusion du chlorure alcalin, un anneau métallique se forma de chaque côté de la nacelle dans les parties froides de l'appareil. Avec le chlorure de sodium, l'anneau très voisin de la nacelle resta étroit en augmentant d'épaisseur; l'anneau de potassium se forma déjà plus loin et sur une plus grande largeur; le rubidium et le cæsium se réunirent en gouttelettes qui coulèrent dans la partie inférieure du tube. Cela tient à la grande fusibilité de ces métaux².

Le tube de verre n'était attaqué que dans la région portée au rouge.

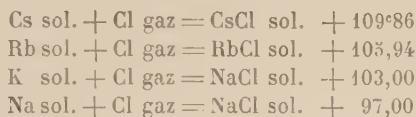
Nous avons eu l'idée d'employer cette réaction pour préparer le rubidium et le cæsium en partant des chlorures, composés plus faciles à sécher que les hydrates.

1. *Ann. Chim. Phys.*, t. XVII, p. 289 (1899).

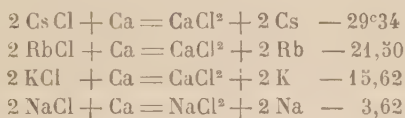
2. Setterberg a donné pour point de fusion du cæsium 26°,5. Le rubidium fond à 38°,5.

Avant de décrire cette préparation, nous allons chercher à nous rendre compte des conditions dans lesquelles un métal alcalin peut être déplacé par le calcium.

Discussion de la réaction. — M. de Forcrand¹ vient de déterminer la chaleur de formation des chlorures de rubidium et de cæsium. Comme on pouvait le prévoir, les nombres trouvés par ce savant sont voisins de ceux donnés par MM. Berthelot et Thomsen, pour le chlorure de potassium :



Comme CaCl^2 solide est formé avec dégagement de 190,38 calories seulement, il en résulte que les réactions qui nous ont donné si facilement les quatre métaux alcalins sont endothermiques. En effet :



Mais il faut observer que nous opérons dans le vide à la température du rouge sombre ; dans ces conditions nous n'avons plus seulement les corps solides en présence, mais aussi leurs vapeurs.

Pour le mettre en évidence, nous avons chauffé dans le vide une nacelle de fer contenant du chlorure de rubi-

1. DE FORCRAND : *C. R.*, t. CXLIII, p. 98 (1906).

dium et du calcium séparés par une toile métallique. Au bout de quelques instants un anneau brillant venait se former dans la partie froide du tube. Du reste, du chlorure de rubidium ou de césium chauffé seul dans le vide donne un léger sublimé.

Il serait donc nécessaire de connaître la chaleur de volatilisation des chlorures alcalins pour établir une équation chimique rigoureuse. Rien ne nous prouve, d'autre part, que la chaleur de formation de CsCl, RbCl, KCl et CaCl^2 soit la même à 500 qu'à 16°. La dissociation aussi peut intervenir, comme il arrive souvent.

Une réaction qui n'absorbe qu'une vingtaine de calories est en somme faiblement endothermique, et les exemples ne manquent pas de semblables réactions qui se réalisent avec la plus grande facilité.

Tout dépend du milieu et des conditions dans lesquelles on opère. Par exemple, pour préparer le calcium cristallisé, H. Moissan réduit l'iodure par le sodium dans un creuset de fer vissé :



Nous avons bien souvent répété cette expérience; la réaction est vive, presque violente. Or, dans le vide, nous avons pu produire la réaction inverse, et cela sans chauffer au-dessus de 500° ou 600°.

Les conditions en effet sont bien différentes :

Dans le premier cas, nous opérons en présence de vapeur de sodium sous pression, tandis que, dans le second, le sodium mis en liberté vient tout de suite se condenser dans la partie froide de l'appareil, sortant ainsi du champ de la réaction.

14. — Points de fusion des alliages de calcium.

Le point de fusion des alliages de calcium est difficile à déterminer avec exactitude à cause de l'obligation où l'on se trouve d'opérer dans le vide et à cause aussi du changement de composition pendant la période qui précède la fusion.

Nous avons cherché à en déterminer quelques-uns approximativement, mais nos expériences à ce sujet n'ont pas la prétention d'être des mesures rigoureuses.

L'appareil employé fut celui décrit par M. Arndt¹ à propos de sa détermination des points de fusion des alliages d'aluminium et de calcium. L'alliage posé sur une lame de tôle de fer supportait un cylindre massif de même métal; le tout était placé dans un tube de porcelaine contenant déjà un couple platine-platine iridié, protégé par une enveloppe de fer.

Au moment de la fusion on voyait, au travers de la lame de verre mastiquée à l'une des extrémités du tube, le cylindre de fer s'affaisser. La température était lue à ce moment.

Nous avons fait trois essais avec l'alliage d'argent contenant 16 pour 100 de calcium. Dans le premier nous crûmes la fusion accomplie vers 1100°, alors que l'abaissement du cylindre provenait simplement de la déformation de la tôle sous-jacente. La deuxième opération donna 1250° et la troisième 1235°. Dans les deux cas, du calcium avait été distillé dans le tube et l'avait attaqué. D'autre part,

1. ARNDT : *Ber. der D. Chem. Gesell.*, 1-1972 (1905).

l'alliage restant à l'état de fusion pâteuse en continuant à soutenir le cylindre, il est difficile de déterminer le moment exact où commence cet état.

Pour l'alliage de cuivre à 18 pour 100 de calcium, la température observée était comprise entre 1240 et 1260°. Quant à l'alliage correspondant à Pb^3Ca^2 , il fond entre 775 et 800° comme nous l'avons dit précédemment.

Ces nombres sont de beaucoup supérieurs à ceux que l'on aurait pu attendre; on sait en effet que le point de fusion d'un alliage est en général inférieur à celui du métal le plus fusible entrant dans sa composition ou tout au moins peu supérieur à ce point. Nos alliages fondent au contraire plus haut que le métal le moins fusible¹.

Déjà en 1888, Norton et Twitchell, dont nous avons mentionné les travaux, font remarquer que 5 à 6 pour 100 de calcium alliés à du zinc suffisent pour porter le point de fusion de ce métal de 420 à 650°; et l'année dernière M. Arndt trouvait 1050° comme point de fusion de l'alliage à poids égaux d'aluminium et de calcium.

H. Gautier² a de même observé le point de fusion élevé de certains alliages d'aluminium, en particulier celui du composé défini AlSb qui fond au-dessus de 1000°, et un fait analogue a été signalé par M. P. Lebeau³ pour les combinaisons que forme le lithium avec l'antimoine et les métaux.

1. Points de fusion : du Pb : 322°, du Zn : 419°, de l'Al : 637°, de l'Ag : 960°, du Cu : 1064°, du calcium : 780°.

2. H. GAUTIER : *C. R.*, CXXIII-109 (1896).

3. LEBEAU : *C. R.*, CXXXIV, p. 231 (1902).

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DU RUBIDIUM ET DU CÆSIUM

1. *Historique.* — Avant de décrire le procédé auquel nous avons été amené au cours de nos recherches, donnons un rapide aperçu de l'histoire du rubidium et du cæsium.

Nous pouvons répéter au sujet de ces métaux alcalins ce que nous disions au début de ce travail à propos de la préparation du calcium. Les méthodes chimiques et électrolytiques se sont succédé et remplacées de 1863 jusqu'à nos jours.

Bunsen le premier essaye d'appliquer aux métaux qu'il vient de découvrir la méthode indiquée par Brunner pour la préparation du potassium et du sodium. Mais la réduction du carbonate de rubidium par le charbon ne donne qu'un rendement très médiocre; celle du carbonate de cæsium ne donne pas trace de métal.

Le cæsium réagit en effet avec explosion, à une température peu élevée, sur l'oxyde de carbone.

Des tentatives plus ou moins nombreuses d'électrolyse du chlorure alcalin fondu ou en solution précèdent les intéressants travaux de Setterberg¹.

Ce chimiste allemand est le premier qui ait isolé le césium en quantité appréciable par électrolyse d'un mélange de :

Cyanure de césium	4 parties
Cyanure de baryum	1 —

Le sel de baryum servait uniquement de fondant et n'apportait pas d'impuretés. Citons encore le procédé purement chimique de Graefe et Eckart² qui réduisent le carbonate alcalin par le magnésium, ce qui donne un résultat avec le césium, quoi qu'en ait dit Winckler³. Enfin, Beketoff⁴ propose la réduction de l'hydrate par l'aluminium et indique la possibilité de remplacer ce métal par le magnésium. Ce procédé, mis au point par Erdmann en collaboration avec Menke⁵, en ce qui concerne le césium, et avec Kethner⁶ pour le rubidium, était le seul employé de nos jours dans les laboratoires. Nous allons en donner la description.

2. *Procédé Erdmann.* — En principe, l'hydrate alcalin est réduit par le magnésium en limaille dans un courant d'hydrogène.

-
1. SETTERBERG : *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, 244-400 (1882).
 2. GRAEFE et ECKART : *Zeit. Anorg. Chem.*, 22-158 (1899).
 3. WINCKLER : *Ber. Chem. Gesell.*, 23-53 (1890).
 4. BEKETOFF : *Bull. Ac. Saint-Petersbourg. Nouvelle série* I-417 (1889).
 5. ERDMANN et MENKE : *J. Am. Chem. Soc.*, 21-259 (1899).
 6. ERDMANN et KETHNER : *Ann. Chem. Pharm. Liebig*, 295-55 (1899).

La rubidine ou la césine obtenue par l'action de la baryte sur une solution de sulfate alcalin est concentrée et fondue dans une capsule d'argent, puis coulée sur un plateau de même métal et réduite en tout petits fragments dans un mortier chaud.

La limaille de magnésium doit être débarrassée de la graisse qu'elle contient toujours. Pour cela, le meilleur moyen consiste à la chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène.

Le mélange des deux substances doit être fait le plus rapidement possible et versé dans un long tube de fer malléable courbé à une extrémité à un angle de 125° environ.

On chauffe lentement sur une grille légèrement inclinée le tube que traverse un courant d'hydrogène pur et sec et dont l'extrémité coudée plonge dans la paraffine fondue. On élève progressivement la température jusqu'au rouge afin de détruire l'hydrure.

Le métal alcalin qui distille se rassemble dans la partie la moins chaude du tube et coule dans de la paraffine.

H. Moissan¹ a montré qu'il était préférable d'interrompre le courant d'hydrogène pendant que le métal distille.

Erdmann et Menke donnent des détails très précis sur les dimensions des appareils et la marche des opérations; il est indispensable de les suivre très exactement si l'on veut obtenir un résultat satisfaisant. C'est ainsi que la moindre trace d'humidité provoque dans le tube des

1. H. MOISSAN : *C. R.*, t. CXXXVI, p. 567 (1903).

explosions qui, divisant la masse, diminuent considérablement le rendement.

Il est facile de se rendre compte qu'une semblable expérience faite avec un métal aussi oxydable que le cæsium, ne va pas sans difficultés. Elle nécessite une surveillance continuelle et il est rare qu'on la mène à bien dès le premier essai.

Il peut aussi arriver que le mélange d'hydrate alcalin et de magnésium étant fait à température trop élevée, la réaction commence dans le mortier, ce qui est au moins désagréable et peut même devenir dangereux.

De toute façon le rendement est mauvais.

Le procédé de préparation que nous allons décrire ne nécessite aucun apprentissage spécial; il est rapide et donne un bon rendement en métal complètement exempt de gaz dissous et de paraffine.

3. *Nouveau procédé.* — Nous avons vu plus haut dans quelles conditions les métaux alcalins sont déplacés de leurs chlorures par le calcium. Cette réduction s'effectue aisément si l'on opère dans un tube vide d'air entre 600 et 700°.

Il ne restait plus qu'à trouver un dispositif pratique permettant de recueillir le métal mis en liberté.

A cet effet, nous plaçons dans une nacelle de fer un mélange de calcium en fine tournure ou en limaille et de chlorure de rubidium fondu et pulvérisé.

Cette nacelle est introduite dans un tube en verre d'Iéna fermé à une extrémité, dans lequel on peut faire le vide, d'abord au moyen d'une trompe à eau, puis avec une trompe à mercure. Ce tube a la forme d'un V très ouvert

(angle de 140° environ), et porte un ajutage vertical soudé à la pointe du V.

Cet ajutage présente à sa partie supérieure un étranglement, de façon à ce qu'il soit facile de le séparer du tube par un trait de chalumeau lorsque l'opération est terminée.

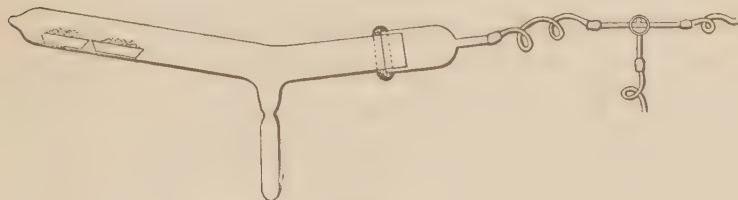


FIGURE 2.

Les proportions les plus convenables des corps réagissants nous ont semblé être :

Chlorure de rubidium.	12 grammes.
Calcium de Bitterfeld.	4 —

Le tube est chauffé doucement sur une grille à gaz légèrement inclinée. Dès que la température atteint 400 ou 500° , on voit un anneau métallique se former sur la partie froide du tube, et si l'on chauffe davantage, de grosses gouttes de métal alcalin se rassemblent dans le tube et coulent peu à peu dans l'ajutage. Il est du reste facile de produire la condensation des vapeurs plus ou moins loin de la nacelle, en allumant ou en éteignant les becs de l'extrémité de la grille.

Dès qu'il ne distille plus de métal, on laisse refroidir, puis on remplit l'appareil d'acide carbonique pur et sec au moyen d'un robinet de verre branché sur le tube de

plomb qui vient de la trompe, et l'on détache en le scellant l'ajutage vertical.

4. *Rendement.* — Le rendement de cette réaction est très bon à condition d'employer un excès de métal alcalino-terreux.

C'est ainsi qu'avec les proportions citées plus haut, c'est-à-dire avec 4 grammes de calcium au lieu de deux, nombre théoriquement nécessaire pour réduire 12 grammes de chlorure d'après l'équation :



nous avons pu obtenir plus de 7 grammes de rubidium au lieu de 8 gr. 5.

5. *Manipulation du métal. Analyse.* — Le métal ainsi obtenu n'est pas toujours rigoureusement pur, surtout si l'on a chauffé très fort à la fin de l'opération. Il peut contenir des traces de calcium. Il est donc utile de procéder à une seconde distillation dans le vide. Pour cela, on introduit le tube à rubidium dont on a cassé la pointe dans un tube de verre ordinaire, de diamètre un peu supérieur, fermé à un bout et rempli d'acide carbonique. On étire ensuite ce tube deux fois, de façon à former une ampoule, on y fait le vide et on fait distiller le rubidium à la plus basse température possible au moyen d'une grille à gaz, ou mieux d'un bain de paraffine. Il est facile de condenser le métal entre les deux parties étirées que l'on n'a plus qu'à sceller. On peut ensuite, après y avoir fait rentrer de l'acide carbonique sec, faire couler le contenu de l'ampoule dans un flacon à demi rempli d'huile

de vaseline séchée sur le sodium; ce qui permet de l'employer suivant les besoins en appliquant l'ingénieuse méthode de M. E. Rengade¹.

Nous ne pouvons mieux faire qu'en reproduisant ici la description de cette méthode :

« La manipulation d'un métal qui s'enflamme immédiatement au contact de l'air demande quelques précautions.

« En le coupant sous l'huile avec un canif, on peut pendant quelques secondes manier à l'air le morceau obtenu préservé de l'oxydation par la couche d'huile qu'il entraîne avec lui. On l'introduit alors dans un entonnoir cylindrique à longue pointe effilée, plongeant dans de l'éther de pétrole bien sec, et fermé par un bouchon à deux trous communiquant avec un appareil à acide carbonique et avec une trompe à eau. On aspire l'éther de pétrole qui vient baigner le morceau de métal, puis on interrompt le vide et on fait arriver l'acide carbonique de manière à laisser s'écouler l'éther. En répétant deux ou trois fois cette opération, on enlève toute trace de matière grasse. On laisse passer pendant quelques minutes l'acide carbonique pour entraîner les vapeurs d'éther, puis on place l'entonnoir horizontalement et on chauffe légèrement la pointe; celle-ci est alors introduite dans le tube à expérience plein d'acide carbonique, et, en redressant l'appareil, le métal fondu se filtre à travers le tube effilé et vient couler à l'extrémité en formant un globule parfaitement brillant. »

Pour vérifier que le métal ne contenait pas de calcium

1. *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, p. 769 (1906).

nous en déposâmes un globule dans un tube à essais par le procédé que nous venons d'indiquer. Traité d'abord par l'alcool puis repris par l'acide chlorhydrique étendu, il donna une solution limpide ne donnant aucun louche par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque.

Dans une seconde expérience, nous avons déposé le globule de rubidium dans un tube de 10 centimètres de long sur 1^{cm}5 de diamètre fermé par un bouchon de verre rodé.

Ce tube ayant été d'abord taré plein d'acide carbonique nous donna le poids de métal : 0 gr. 462.

Transformé en chlorure comme précédemment, puis évaporé à sec dans le platine taré, il donna un poids de 0 gr. 6555.

Or, dans 0,6555 de chlorure, il y a théoriquement :

$$\frac{85.4 \times 0,6555}{120} = 0 \text{ gr. } 463 \text{ de rubidium.}$$

Ce nombre ne diffère que de 1 milligramme du poids de métal pesé.

6. *Résistance électrique du rubidium*¹. — Nous avons donc par ce procédé du rubidium pur ; nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier sa résistance électrique qui n'est indiquée dans aucun ouvrage.

Eckart et Graefe² ont déterminé en 1900 quelques constantes physiques du césium et en particulier sa

1. Nous tenons à remercier M. DUNOYER, préparateur au Collège de France, de l'aide amicale qu'il nous a prodiguée dans cette partie de nos recherches.

2. ECKART et GRAEFE : *Zeitschrift für anorg. Chemie*, 23-378 (1900).

résistance électrique. Dans ce travail les auteurs indiquent qu'ils ont employé un tube capillaire en U, mais ils ne donnent pas de détails sur la façon dont ils sont parvenus à le remplir de métal alcalin.

Après plusieurs essais infructueux nous avons été amené à opérer de la façon suivante :

Un tube capillaire ABC (fig. 3) de 40 centimètres de longueur et d'environ 0^{mm}8 de diamètre intérieur fut recourbé en forme d'U. En A fut soudée une ampoule de 1 centimètre cube environ de capacité traversée par un fil de platine et terminée par une pointe *a* de 4 centimètres de longueur fermée au bout par un trait de chalumeau. A 5 millimètres environ de l'extrémité de cette pointe fut tracé un fort trait de lime. A l'extrémité C fut également soudée une ampoule traversée par un fil de platine, mais se terminant par un tube abducteur assez large qui permettait de faire le vide dans l'appareil.



FIGURE 3.

Cette opération étant effectuée au moyen d'une trompe à mercure, le tube était légèrement chauffé pour chasser les dernières traces d'air ; l'appareil, séparé en C par un trait de chalumeau, fut placé dans une étuve à 100°.

L'équilibre de température étant établi, le tube saisi avec les pinces en bois, la pointe A fut rapidement introduite dans du rubidium maintenu au-dessous de son point de fusion dans une atmosphère d'acide carbonique ;

l'extrémité en fut facilement brisée en l'appuyant contre la paroi du récipient et l'appareil se remplit aussitôt de métal sans qu'il restât d'espace vide.

La résistance fut ensuite prise au moyen d'une boîte à pont de Carpentier et d'un galvanomètre Deprez et d'Arsonval, la température étant maintenue uniforme par immersion du tube dans un bain d'eau chaude contenue dans un vase de Dewar. Le refroidissement se produisant dans ces conditions avec une grande lenteur on peut admettre qu'à chaque instant l'équilibre de température existait entre le rubidium et l'eau où plongeait un thermomètre gradué en demi-degrés.

La résistance et la température furent observées de demi-heure en demi-heure; voici les résultats obtenus :

A 83°	la résistance était de	0,229 ohm
A 67,5	— — — de	0,225
A 42°	— — — de	0,215

Puis le métal passant à l'état solide la résistance tomba brusquement à 0 ohm 199, le thermomètre marquant 37°; et à 19° elle n'était plus que de 0 ohm 190.

Le métal alcalin étant remplacé par du mercure, les résistances observées furent :

A 77°		0,465 ohm
A 66°		0,460
A 53°		0,455
A 45°		0,450

Si l'on trace les courbes correspondantes à ces variations, on voit qu'elles sont sensiblement droites aussi bien pour le rubidium que pour le mercure. Si l'on veut

exprimer le résultat obtenu en résistivité spécifique, on obtient par exemple à 40°:

$$\frac{448 \times 1,063 \times 10^4}{214} = 2,225 \times 10^4.$$

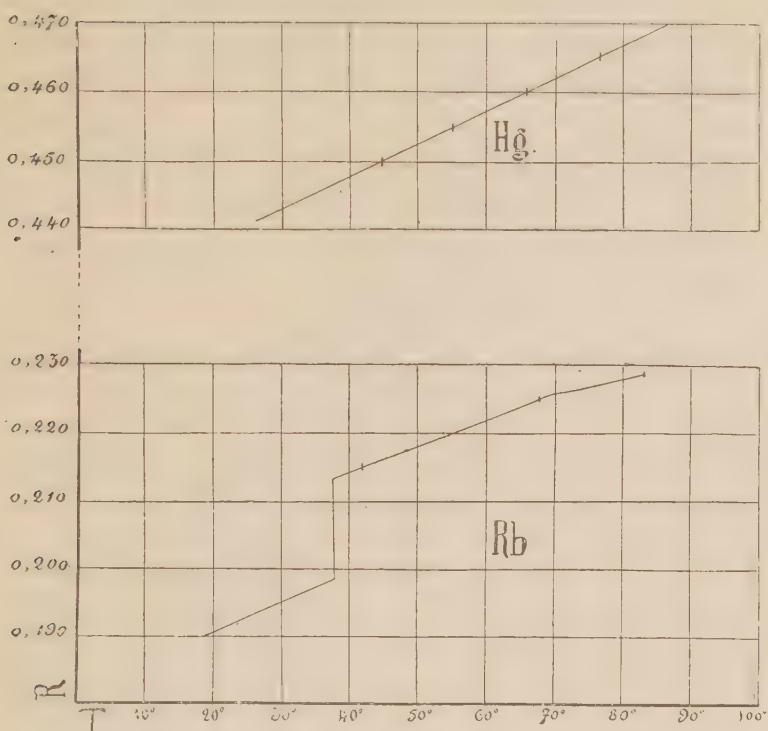


FIGURE 4.

Les nombres trouvés pour le métal à l'état solide ne sont pas rigoureux. Par suite du retrait qu'il subit au moment de sa solidification, de petites cavités se produisent en différents points du tube capillaire. On remarquera cependant la grande diminution de la résistance à ce moment, malgré ce phénomène qui tend au contraire à l'augmenter.

7. — Préparation du Cæsium.

La préparation du cæsium est encore plus facile que celle du rubidium, grâce à la volatilité et à la fusibilité plus grandes de ce métal.

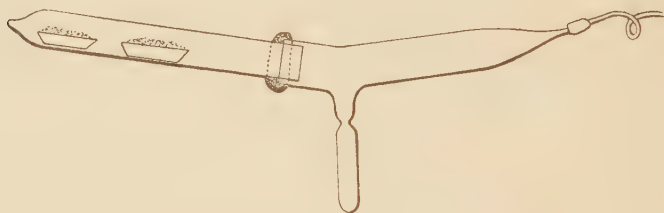


FIGURE 3.

La soudure d'un ajutage sur un tube en verre d'Iéna de gros diamètre est une opération fort délicate pour un chimiste même exercé au travail du verre; aussi peut-on dans le cas du cæsium qui fond à 23° employer un simple tube de verre que l'on soude au moyen de mastic de Golaz sur un tube d'Iéna dans lequel on chauffe la nacelle.

On peut encore (comme l'a fait M. Rengade lorsqu'il employa notre procédé pour préparer les métaux alcalins nécessaires à ses recherches) se servir du même appareil pour la préparation du rubidium (P. F. 38° 5) en ayant soin de refroidir le masticage au moyen d'un tampon d'ouate sur lequel on fait tomber de l'eau goutte à goutte.

CONCLUSIONS

L'étude de la réduction des chlorures métalliques par le calcium nous a montré qu'aucun d'eux ne résiste à l'action réductrice de ce métal.

Nous avons obtenu ainsi soit des alliages, soit le métal lui-même.

Dans le premier cas, parmi les alliages ainsi préparés, un certain nombre avaient déjà été obtenus par d'autres méthodes; plusieurs, tels que ceux d'argent et de lithium, sont nouveaux.

La distillation dans le vide d'un alliage plomb-calcium nous a laissé d'autre part un résidu dont la composition sensiblement constante était voisine de celle exigée par la formule Pb^3Ca^2 .

Dans le deuxième cas nous avons pu obtenir des métaux qui se séparaient par coulée ou par volatilisation.

Si cette méthode ne présente qu'un intérêt théorique pour le fer, le magnésium, le zinc, le sodium et le potassium, elle nous a fourni un procédé qui peut servir à préparer de petites quantités de chrome dans les laboratoires, et un mode de préparation du rubidium et du césium, plus avantageux que tous ceux décrits jusqu'à ce jour.

Enfin la préparation du rubidium à l'état de pureté nous a permis d'étudier sa résistance électrique à différentes températures.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.	7
HISTORIQUE.	9

PREMIÈRE PARTIE

Réduction des chlorures métalliques

1. Réduction du chlorure d'argent. Alliages de calcium et d'argent	13
2. Réduction des chlorures de cuivre. Alliages de calcium et de cuivre.	18
3. Réduction du chlorure de plomb. Alliages de calcium et de plomb	21
4. Réduction du chlorure ferrique	25
5. Réduction du chlorure chromique	28
6. Réduction du chlorure de lithium	30
7. Réduction du chlorure de zinc.	31
8. Réduction des chlorures de mercure.	33
9. Réduction du chlorure de magnésium	35
10. Réduction des chlorures alcalins.	36
Discussion de la réaction.	37
11. Points de fusion des alliages de calcium.	39

DEUXIÈME PARTIE

Préparation du rubidium et du césium

	Pages.
1. Historique.	41
2. Procédé Erdmann.	42
3. Nouveau procédé	44
4. Rendement	46
5. Manipulation du métal. Analyse	46
6. Résistance électrique du rubidium.	48
7. Préparation du césium.	52
CONCLUSIONS	53

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Conductibilité moléculaire de l'hydrate de thallium.

Vu et approuvé :

PARIS, LE 8 JUIN 1907.

Le Doyen : PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

PARIS, LE 8 JUIN 1907.

Le vice-recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

